

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-146974

---

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom Division  
P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-39126

## JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 1[1989]-146974

Int. Cl. <sup>4</sup> :	C 09 D 11/00
Sequence Nos. for Office Use:	A-8416-4J
Application No.:	Sho 62[1987]-304591
Application Date:	December 3, 1987
Publication Date:	June 8, 1989
No. of Inventions:	1 (Total of 4 pages)
Examination request:	Not requested

## INK-JET RECORDING LIQUID

Inventor:	Junichi Suzuki c/o Canon, Inc., Tamagawa Office, 770 Shimonoge, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken
Applicant:	Canon, Inc. 3-30-2 Shimomaruko, Ota-ku, Tokyo
Agent:	Katsuhiko Yoshida, patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

### Claims.

1. An ink-jet recording liquid, characterized by the fact that it contains a water-soluble dye and  $\beta$ -cyclodextrin.
2. An ink-jet recording liquid noted in Claim 1, in which the dye concentration is 0.01-1.0 wt%.
3. An ink-jet recording liquid noted in Claim 1, characterized by the fact that it is a recording liquid for recording the same color using not less than two inks with different dye concentrations and is the lighter ink among the above.
4. An ink-jet recording liquid noted in Claim 1, in which the concentration of the  $\beta$ -cyclodextrin is 1-2 mol per 1 mol of the dye.

### Detailed explanation of the invention

#### Industrial application field

Said invention relates to a recording liquid (hereafter referred to as ink) used in ink-jet recording. More specifically, it relates to an ink that provides an image with a superior light resistance even in the light-colored part or mixed-color part in a variable density ink method.

#### Prior art

The ink-jet recording method is attracting attention as one form of nonimpact technology in which full colorization is easy. In particular, it is suited for printers with regard to factors

such as the texture, color reproduction, tone variety, etc., as a recording method in a printer, such as a personal computer graphic (CG) that prints hard copies and a video printer that prints out video images.

Various methods have been proposed as the ink-jet recording method; we have already proposed an ink-jet recording method (variable-density ink method) using not less than two inks having different dye densities with regard to not less than one among yellow, magenta, cyan, and black inks.

According to said method, an ink for highlighting (light ink) and an ink for darkness (dark ink) are used so that smooth color reproduction is possible with a wide density range from the highlighted part to the dark part of the image.

Problems to be solved by the invention

However, in said variable-density ink method, there was a great merit in using a light ink in the image formation, but there was a problem in the light resistance of the formed image. Namely, there was a problem of the light resistance being less in the image part using the light ink than in the image part using dark ink.

Generally, in ink-jet recording, a water-based ink is often used as the ink, namely, a water-soluble dye is used as the recording agent, thus although the tone of the image is superior, there was a problem in the lightfastness of the image, thus selecting the dye was difficult. In particular, when using the dark ink at a density of a given degree, the fastness of the image was insufficient due to the generation of fading when used

in the low-density area as a light ink even when it has a relatively high degree of fastness.

Said problem of light resistance intrinsic to a light ink is considered to originate in the aggregated state of the dye molecules. Namely, dye molecules in the high-density state form large aggregates due to many molecules aggregating in the ink; even when this is recorded on recording paper, relatively large molecular aggregates are maintained, thus a superior light resistance is manifested. However, when the dye density is low, namely, in the case of a light ink, even if the molecular aggregate is formed, the size is small, with a few molecules, thus a sufficient aggregated state cannot be achieved even on the recording paper, it has a tendency to receive impact by the radical type or active oxygen (singlet oxygen), etc., generated by light, and the light resistance is low.

Therefore, the objective of said invention is to provide an ink-jet ink in which image formation with a superior light resistance is possible even if it is a light ink with a low dye density.

Also, another objective of said invention is to provide an ink-jet ink that forms an image with a superior light resistance in the light-colored part and dark-colored part using the variable-density ink method.

#### Means for solving the problems

Said objectives are achieved with said invention as noted below.

Namely, said invention involves an ink-jet ink characterized by the fact that it contains a water-soluble dye and  $\beta$ -cyclodextrin.

#### Function

By including  $\beta$ -cyclodextrin in an ink, in particular, a light ink with a relatively low dye density, the dye molecules are enclosed in the  $\beta$ -cyclodextrin; even after being recorded on recording paper, the assault by the harmful radicals or singlet oxygen generated by light is minimized and the light resistance of the image is improved.

The exact mechanism for the  $\beta$ -cyclodextrin added to the ink in improving the light resistance of the dye in the ink is not known, but it is considered to be due to the following.

Namely, when the dye exists in the ink at a density that can form (self-association) an aggregate, namely, in the case of a dark ink, the coloring part of each dye molecule is protected by the three-dimensional obstacle provided by the adjacent molecules during the aggregation and makes assault (energy mobility and electron mobility) by the harmful radicals ( $\cdot\text{OOH}$ ,  $\cdot\text{CO}$ ) and singlet oxygen generated by ultraviolet rays and visible light difficult.

On the other hand, when the dye molecules cannot form an aggregate or even when possible the aggregates are composed of a few molecules, namely, in the case of a light ink, protection of coloring part by self-association cannot be expected. Therefore, the supposition is that the coloring part is protected by the dye

being enclosed by a compound such as  $\beta$ -cyclodextrin and the lightfastness of the image is improved.

#### Favorable applied modes

Next, said invention will be explained in detail with favorable applied modes.

The ink of said invention is composed of, for example, water, water-soluble dye, water-soluble organic solvent, wetting agent, and other additives; said components and blending proportions can be similar to the conventional publicly known ink-jet recording inks and are not restricted in particular.

The ink of said invention is obtained by blending  $\beta$ -cyclodextrin simultaneously when preparing an ink from said components. As the quantity of  $\beta$ -cyclodextrin added to the ink, about 1-2 mol per 1 mol of dye is the most favorable range with respect to the dye in the ink. When it is less than this range, the effect of improving the light resistance is insufficient; when it is greater, problems such as precipitation of the ink, an excessive increase in the viscosity of the ink, etc., are created, so this is not favorable.

Said invention is particularly effective in light ink. A light ink as referred to in said invention refers to that with a dye density of about 0.01-1 weight [sic; g/L], although it differs according to the modulation of the tone-expression capacity, for example, the dot diameter of the used ink-jet recording head (Gould's method using a piezo element), the change in the dot-driving count or driving pattern (dithering pattern) per picture element with a fixed dot diameter (bubble jet method,

cyclonix [transliteration] method), or the recording paper used. Furthermore, it is of course possible for the dye density to be changed by the size of the molecular absorption coefficient of the dye. Namely, light ink refers to an ink that reproduces at a reflection density of 0-0.5, preferably 0-0.3, in the highlighted part during the image composition.

Said invention is effective as a light ink when forming a color image by preparing an ink colored yellow (Y), magenta (M), or cyan (C)--and according to necessity, when using a black (Bk) ink--and using not less than two variable-density inks in which at least one related to the same color differ(s) in density.

In this case, the discoloration in the mixed-color part and fading of the light-colored part occurred quickly in the conventional method and lacked light resistance of the color image as a whole, but in said invention said light-colored part and mixed-color part, in particular the part containing a magenta dye, has a superior light resistance so a color image with superior light resistance is provided in the image as a whole.

With regards to the dye, one can effectively use water-soluble dyes such as an acidic dye, direct dye, etc., applied in the conventional ink, but it is particularly effective to use dyes that fade easily in the light-colored part, for example, magenta dyes of C.I. acid red 35, 37, etc.

#### Application examples

Next, said invention will be explained in further detail by citing application examples.



Application Example 1Table I

	Ink		
	A	B	C
C.I. acid red 35	2.0 parts	1.0 part	0.5 part
Distilled water	49.0 parts	50.0 parts	50.2 parts
Diethylene glycol	30.0 parts	30.0 parts	30.0 parts
Polyethylene glycol	10.0 parts	10.0 parts	10.0 parts
N-methyl-2-pyrrolidone	9.0 parts	9.0 parts	9.0 parts
B-cyclodextrin			0.3 part

After composing according to the recipe noted in said Table I and stirring the composition for 1 h, magenta light inks A and B and magenta light ink C of said invention were obtained by filtering with a cotton blend filter of 0.5  $\mu\text{m}$ .

Comparative Example 1

Magenta light ink D of the comparative example was prepared, which excluded the  $\beta$ -cyclodextrin in the blend of ink C among the inks in Application Example 1.

Application Example 2

Magenta light inks E and F and magenta light ink G of said invention were obtained by blending in the same manner as Application Example 1 by substituting C.I. acid red 35 with C.I. acid red 37.

### Comparative Example 2

Magenta light ink H of the comparative example was obtained, which excluded the  $\beta$ -cyclodextrin in the blend for ink G among the inks in Application Example 2.

The following tests were executed with regards to the inks in Application Examples 1 and 2 and Comparative Examples 1 and 2, then the performance was compared.

#### (1) Light resistance (monochrome)

Using the Ink-jet Color Printer RP-601 (Canon, Inc.), color patches were created in a size of 2 cm x 2 cm, total irradiation for 10 h was executed with a Canon Fade-Ometer Ci-35F (product of Atlas Electric Co.), and the color difference  $\Delta E^*$  (color difference of L\*a\*b color space) before and after the irradiation was computed. The evaluation with  $\Delta E^* = 0-3$  was noted as O,  $\Delta E^* = 3-7$  as  $\Delta$ , and  $\Delta E^* = 7-15$  as X.

#### (2) Evaluation of light resistance of the image

Similarly using an RF-601 printer, a human image that included the face of a female was recorded, changing only three colors of the magenta shade out of the 8 colors of said printer with the inks of the application examples and comparative examples. The evaluations were made such that for a case in which the fading in the skin color part hardly changed after 100 h of irradiation at Ci-35F, the result was given as O, when the change was slightly noticeable it was  $\Delta$ , and when the change was

significant, it was x. The results are shown in Table II below.

Table II

	<u>Monochrome</u>	<u>Image</u>
Ink A	O	O
Ink B	O	O
Ink C	O	O
Ink D	x	x
Ink E	O	O
Ink F	O	O
Ink G	O	O
Ink H	x	x

As is apparent from Table II above, whereas the light resistance of the image composed of the light ink with a low dye density and containing a suitable amount of  $\beta$ -cyclodextrin was superior, the ink that does not contain  $\beta$ -cyclodextrin faded noticeably and the image quality was degraded.

#### Effects

As noted above, by adding  $\beta$ -cyclodextrin, the light resistance of the image composed of said ink is improved. In particular, using the light ink containing  $\beta$ -cyclodextrin among the inks used in the ink-jet recording method provided with a dark ink and light ink in correspondence in order to express the highlighted part and dark part of the image, the light resistance in the monochrome [samples] and light resistance with mixed colors in the image improved.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-146974

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 09 D 11/00

識別記号

1 0 1  
P S Z

庁内整理番号

A-8416-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)6月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録液

⑯ 特 願 昭62-304591

⑰ 出 願 昭62(1987)12月3日

⑱ 発 明 者 鈴 木 鋭 一 神奈川県川崎市高津区下野毛770番地 キヤノン株式会社  
玉川事業所内

⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 勝広

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録液

2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性染料及びβ-シクロデキストリンを含むことを特徴とするインクジェット記録液。

(2) 染料濃度が0.01乃至1.0重量%である特許請求の範囲第(1)項に記載のインクジェット記録液。

(3) 同一色を染料濃度の異なる2以上のインクを用いて記録するための記録液であって、その内の淡インクである特許請求の範囲第(1)項に記載のインクジェット記録液。

(4) β-シクロデキストリンの濃度が染料1モル当り1乃至2モルである特許請求の範囲第(1)項に記載のインクジェット記録液。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、インクジェット記録に用いられる記

録液(以下インクという)に関し、更に詳しくは  
濃淡インク法において、淡色部又は混色部であ  
っても優れた耐光性を有する画像を与えるインクに  
関する。

(従来の技術)

インクジェット記録方式はフルカラー化が容易  
なノンインパクト技術の1つとして注目を集めて  
いる。特にビデオイメージをプリントアウトす  
るビデオプリンタやパソコンコンピュータグラ  
フィックス(CG)のハードコピーをプリントア  
ウトするプリンタの記録方式として、プリンタのテ  
クスチャー(質感)、色再現性、色調の豊さ等の  
点で適している。

インクジェット記録方式には種々の方式が提案  
されているが、イエロー、マゼンタ、シアン、ブ  
ラックの各インクの各々の1つ以上について、染  
料濃度の異なる2以上のインクを用いるインク  
ジェット記録方法(濃淡インク法)を既に我々は  
提案している。

上記方法によれば、ハイライト用インク(淡イ

ンク)及びダーク用インク(濃インク)を用いるため、画像のハイライト部からダーク部の広い濃度域に亘って滑らかな色再現が可能である。

(発明が解決しようとしている問題点)

しかしながら、上記濃淡インク法において、淡インクを用いることは画像形成上のメリットは大きい、形成される画像の耐光性に問題がある。すなわち、淡インクを使用している画像部分が濃インクを使用している画像部分よりも、耐光性がやや低いという問題がある。

一般にインクジェット記録においては、インクとして水性インク、すなわち水溶性染料を記録剤として用いて行うことが多く、画像の色調に優れるが、画像の耐光堅牢度に問題があるものが多く、染料の選択に困難があった。特に濃インクとしてはある程度以上の濃度で使用する場合には、比較的堅牢なものであっても、淡インクとして低濃度領域で使用すると、褪色が生じ画像の堅牢度が不十分であった。

この様に淡インク特有の耐光性の問題は、染料

分子の集合状態に起因するものと考えられる。すなわち、高濃度の状態の染料分子は、インク中において多数の分子が集合して大きな集合体となっており、これが記録紙上に記録されても比較的大きな分子集合状態を保持しており、その為に優れた耐光性を示すものと考えられる。しかしながら、染料濃度が低い場合すなわち淡インクの場合には、例え、分子の集合体が形成されていてもその大きさが数分子程度と小さく、その為記録紙上においても十分な集合状態が保たれず、光によって発生したラジカル種や活性酸素(一重項酸素)等によって攻撃を受け易く、耐光性が低いものと考えられる。

従って本発明の目的は、染料濃度が低い淡インクであっても耐光性に優れた画像形成が可能なインクジェットインクを提供することである。

又、本発明の別の目的は、濃淡インク法において、淡色部及び混色部において耐光性に優れた画像を形成するインクジェットインクを提供することである。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

すなわち、本発明は、水溶性染料及びβ-シクロデキストリンを含むことを特徴とするインクジェットインクである。

(作 用)

インク、特に染料濃度の比較的低い淡インク中に、β-シクロデキストリンを含有させることによって、染料分子はβ-シクロデキストリンによって包接され、記録紙上に記録された後でも、光によって発生した有害ラジカルや一重項酸素の攻撃が少なくなり画像の耐光性が改善される。

インク中に加入したβ-シクロデキストリンがインク中の染料の耐光性を向上させるメカニズムについて良くは解っていないが、次の様に考えられる。

すなわち、染料が集合体を形成(自己集合)できる濃度でインク中に存在する場合、すなわち濃インクの場合には、各々の染料分子の発色部は、集合時の隣接分子のもたらす立体障害により保護

され、紫外光や可視光によって発生した有害ラジカル( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{CO}$ )や一重項酸素による攻撃(エネルギー移動や電子移動)を事実上困難にしている。

一方、染料分子が集合体を形成できないか又はできても数分子の様な場合、すなわち淡インクの場合には、自己集合による発色部の保護が望めない、β-シクロデキストリンの様な包接化合物によって染料を包接する事によって、発色部が保護され、画像の耐光堅牢度が向上するものと推定される。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様により本発明を更に詳しく説明する。

本発明のインクは、例えば、水、水溶性染料、水溶性有機溶剤、界面剤及び他の添加剤からなる如く、それらの個々の成分及び配合割合等はいずれも従来公知のインクジェット記録用のインクと同様なものでよく特に限定されない。

本発明のインクは、上記個々の成分からインク

を混合する際に、その中に同時に $\beta$ -シクロデキストリンを配合することによって得られるものである。インク中に添加する $\beta$ -シクロデキストリンの量は、インク中の染料に対して染料1モル当たり1乃至2モル程度が最も好ましい範囲であり、この範囲より著しく少ないと耐光性の向上効果が不十分であり、又、著しく多いとインク中で析出したり、インクの粘度が上昇し過ぎる等の問題が生じるので好ましくない。

本発明は特に淡インクにおいて有効であり、本発明で言う淡インクとは、使用するインクジェット記録ヘッドの解像表現力、例えば、ドット径を制御する事が出来るもの（ピエゾ素子を用いたグループ方式）とか、ドット径が一定で画素当りのドット打込数や打込みパターン（ディザパターン）を変えるもの（バブルジェット方式、サイロニクス方式）とかによって、又、使用する記録紙によっても異なるが、その染料濃度は概略0.01乃至1重量程度のものを言う。更に、使用する染料の持つ分子吸光係数の大きさによっても、染

料濃度が変わることは勿論である。すなわち、淡インクとは、画像形成時のハイライト部の反射濃度にして、0乃至0.5、好ましくは0乃至0.3を再現するインクを言う。

本発明は夫々個々には公知であるインク用染料を選択して、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）及び必要に応じてブラック（Bk）のインクを調製し、更に同一色に関し少なくとも一色は濃度の異なる2以上の濃淡インクを調製してカラー画像を形成する際の淡インクとして有用である。

このような場合においては、従来の方法では、淡色部の褪色及び濃色部の変色が速く、カラー画像全体として耐光性に欠けるものであったが、本発明においては、これらの淡色部及び濃色部特にマゼンタ染料を含む部分も優れた耐光性を有するので、画像全体として優れた耐光性を有するカラー画像が提供される。

又、染料に関しては、従来のインクに使用されている酸性染料、直接染料等のいずれの水溶性染

料に対しても有効であるが、特にマゼンタ染料の様に淡色部で褪色し易い染料、例えば、C.1.アシッドレッド35、37等のマゼンタ染料に特に有効である。

#### （実施例）

次に実施例を挙げて更に本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

第 1 表

	イ ン ク		
	A	B	C
C.1 アシッドレッド35	2.0部	1.0部	0.5部
蒸 留 水	49.0部	50.0部	50.2部
ジエチレングリコール	30.0部	30.0部	30.0部
ポリエチレングリコール10.0部	10.0部	10.0部	10.0部
N-メチル-2ピロリドン	9.0部	9.0部	9.0部
$\beta$ -シクロデキストリン	-	-	0.3部

上記第1表の配合に従って組成し、組成物を約1時間攪拌した後、0.5 $\mu$ mのメンブランフィルターにより濾過して、マゼンタ濃インクA、B

及び本発明のマゼンタ淡インクCを得た。

#### 比較例1

実施例1のインク中のインクCの配合において、 $\beta$ -シクロデキストリンを除外した比較例のマゼンタ濃インクDを調製した。

#### 実施例2

C.1.アシッドレッド35をC.1.アシッドレッド37に代えて、実施例1と同様に組成し、マゼンタ濃インクE、F及び本発明のマゼンタ淡インクGを得た。

#### 比較例2

実施例2のインク中のインクGの配合において、 $\beta$ -シクロデキストリンを除外した比較例のマゼンタ淡インクHを得た。

実施例1及び2及び比較例1及び2のインクについて、下記の試験を行い、その性能を比較した。

#### （1）耐光性（単色）

インクジェットカラープリンタRP-601（キャノン製）を用い、2cm×2cmの大きさのカ

第 2 表

ラーパッチを作成し、キセノンフュードメーター  
Ci-35F (Atlas Electric 社製) にて、10  
0時間の全照射を行い、照射前後の色差 $\Delta E^*$   
( $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 色空間の色差)を算出し、 $\Delta E^*$   
= 0乃至3を○、 $\Delta E^*$  = 3乃至7を△、 $\Delta E^*$   
= 7乃至15を×として評価した。

## (2) 画像での耐光性評価

同じくプリンタRP-601を用い、同プリン  
タの8色のインク中、マゼンタの3色のみを、実  
施例及び比較例のインクに交換して女性の顔を含  
んだ人物画を記録し、Ci-35Fでの光照射  
100時間後の肌色部の変退色が殆ど変化しない  
場合を○、変化に気づく程度を△、著しく目立つ  
場合を×として評価した。結果を下記第2表に示  
す。

(以下空白)

単 色      画 像

インク A	○	○
インク B	○	○
インク C	○	○
インク D	×	×
インク E	○	○
インク F	○	○
インク G	○	○
インク H	×	×

上記第2表から明らかな様に、 $\beta$ -シクロデキ  
ストリンを適当量含み且つ染料濃度の低い淡イン  
クからなる画像の耐光性は優れているのに対し  
て、含まないインクは著しく退色し画像品位を劣  
化した。

## (効 果)

以上述べた様にインク中に $\beta$ -シクロデキスト  
リンを添加することによって、該インクからなる

画像の耐光性が改善される。特に画像のハイライ  
ト部及びダーク部を表現する為に、対応する淡イン  
ク及び濃インクを具備するインクジェット記録  
方法に用いられるインクにおいて、淡インクが  
 $\beta$ -シクロデキストリンを含む事によって、単色  
での耐光性及び画像での濃色時の耐光性が向上し  
た。

特許出願人      キヤノン株式会社

代理人      弁理士   吉 田 勝 広

AU 115 489C6

JO 1146974  
JUN 1987

<p>89-218183/29 A97 G02 CANO 03.12.87 CANON KK "JO 1146-974-A 03.12.87-JP-304591 (08.01.89) C09d-11 Ink jet recording liq. for o.g. video printers - contains water-soluble dye and beta-cyclodextrin C09-693284</p>	<p>A(3-AA, 12-W7D) G(2-A4A)</p>
<p>Ink jet recording liq. contains water-soluble dye and beta-cyclodextrin. Concn. of the dye is pref. 0.1-1.0 wt%. Concn. of cyclodextrin is pref. 1-3 mol per mol dye. The recording liq. is pref. used as light-coloured ink in a light and shade double ink recording system. <b>USE/ADVANTAGE</b> - The recording liq. is useful for full colour recording. The ink has superior resistance to light exposure. In an example, a light coloured ink used in a light and shade double ink printing system was prepd. by compounding (pts. wt.) C.I. Acid Red-88 0.5, distd. water 30.3, ethylene glycol 30.0, polyethylene glycol 10.0, N-methyl-2-pyrrolidone 9.0 and beta-cyclodextrin 0.2 (app Dwg.No.0/0)</p>	

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 303, McLean, VA22101, USA  
*Unauthorized copying of this abstract not permitted.*